

PCTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : D01F 2/00, D06L 3/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/23666 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juli 1997 (03.07.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT96/00257 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. December 1996 (19.12.96) (30) Prioritätsdaten: A 2099/95 22. December 1995 (22.12.95) AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [DE/AT]; Werkstrasse 2, A-4860 Lenzing (AT). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÜF, Hartmut [AT/AT]; Pilgrimstrasse 6, A-4840 Vöcklabruck (AT). EICHINGER, Dieter [AT/AT]; Demmelleiten 24, A-4840 Vöcklabruck (AT). SCHILD, Gabriele [DE/AT]; Hermann Löf Strasse, A-4840 Vöcklabruck (AT). FEILMAIR, Wilhelm [AT/AT]; Lacherwiese 30, A-4860 Lenzing (AT). (74) Anwälte: SCHWARZ, Albin usw.; Wipplingerstrasse 32/22, A-1010 Wien (AT).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: CELLULOSE MOULDED ARTICLE AND METHOD OF PRODUCING SAME (54) Bezeichnung: CELLULOSEFORMKÖRPER UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG (57) Abstract <p>The invention relates to a process for producing cellulose moulded articles of high brightness, the process being characterised by the following combination of measures: pulp is bleached with a bleaching agent which must not contain chlorine or any chlorine compound; the pulp once bleached is dissolved in an aqueous tertiary amine oxide to produce a mouldable cellulose solution; and the mouldable cellulose solution is worked into moulded articles.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper mit hohem Weißgrad, das gekennzeichnet ist durch die Kombination der Maßnahmen, daß: Zellstoff mit einem Bleichmittel gebleicht wird, mit der Maßgabe, daß das Bleichmittel nicht Chlor oder eine Chlorverbindung enthält; der mit dem Bleichmittel gebleichte Zellstoff in einem wäßrigen tertiären Aminoxid gelöst wird, wobei eine formbare Celluloselösung erhalten wird; und die formbare Celluloselösung zu Formkörpern verarbeitet wird.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Moongoi	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Celluloseformkörper und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft einen Celluloseformkörper, insbesondere eine Cellulosefaser, und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Seit einigen Jahrzehnten wird nach Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern gesucht, welche das heute in großem Maßstab angewendete Viskoseverfahren ersetzen sollen. Als eine nicht zuletzt wegen einer besseren Umweltverträglichkeit interessante Alternative hat sich dabei herauskristallisiert, Cellulose ohne Derivatisierung in einem organischen Lösungsmittel aufzulösen und aus dieser Lösung Formkörper, z.B. Fasern, Folien und anderen Formkörpern, zu extrudieren. Solcherart extrudierte Fasern erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardization of man made fibers) den Gattungsnamen Lyocell. Unter einem organischen Lösungsmittel wird von der BISFA ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden.

Es hat sich herausgestellt, daß sich als organisches Lösungsmittel insbesondere ein Gemisch aus einem tertiären Aminoxid und Wasser sehr gut zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern eignet. Als Aminoxid wird dabei in erster Linie N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Andere Aminoxide sind z.B. in der EP-A - 0 553 070 beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung formbarer Celluloselösungen ist z.B. aus der EP-A - 0 356 419 bekannt. Die Herstellung cellulosischer Formkörper unter Anwendung tertiärer Aminoxide wird allgemein als Aminoxidverfahren bezeichnet.

In der EP-A - 0 356 419 ist ein Aminoxidverfahren zur Herstellung spinnbarer Celluloselösungen beschrieben, welches als Ausgangsmaterial u.a. eine Suspension von Cellulose in flüssigem, wäßrigem N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Dieses Verfahren besteht darin, daß die Suspension in einem Dünnschichtbehandlungsapparat einstufig und kontinuierlich in

eine formbare Lösung übergeführt wird. Die formbare Lösung wird schließlich in einem Formwerkzeug, z.B. einer Spinnndüse, zu Filamenten versponnen, die über einen Luftspalt, in welchem sie verstreckt werden, in ein Fällbad geführt werden, wo die Cellulose ausgefällt wird. Anschließend werden die erhaltenen Cellulosefasern gewaschen.

Um eine unerwünschte Verfärbung der Fasern, die vor allem auf Lignin und auf gefärbte organische Verbindungen zurückzuführen ist, zu verhindern, ist es bekannt, den Zellstoff vor der Verarbeitung zu bleichen. Dazu wird der Rohzellstoff unter genau definierten Bedingungen mit einer Reihe von Bleichmitteln, wie z.B. elementarem Chlor, Chlorverbindungen, wie Hypochlorit und Chlordioxid, Sauerstoff, Peroxid und Ozon, umgesetzt, wobei die Umsetzung mit einer Kombination dieser Chemikalien in einer bestimmten Reihenfolge erfolgt, die als Bleichsequenz bezeichnet wird.

Klassische Bleichverfahren beginnen mit elementarem Chlor, welches je nach pH-Wert in unterschiedlichem Ausmaß chloriert oder oxydiert. Hypochlorit und Chlordioxid oxydieren das Lignin und gefärbte Verbindungen. Zwischen die einzelnen Reaktionsstufen dieser Bleichmittel wird gewöhnlich eine alkalische Extraktion geschaltet, um das in Lösung gebrachte Lignin und die anderen Verbindungen aus dem Reaktionsmedium zu entfernen. Für einen Überblick über die Technik der Zellstoffbleiche wird R.P. Singh; The Bleaching of Pulp, TAPPI Press, Atlanta, USA, genannt.

Chlor enthaltende Bleichmittel erzeugen in unterschiedlichem Ausmaß bei der Zellstoffbleichung chlorierte Produkte, die schwer abbaubar sind und zum größten Teil ins Abwasser gelangen. Diese Verfahren sind daher aus Umweltschutzgründen bedenklich, und die Verwendung von chlorhaltigen Bleichmitteln und vor allem von elementarem Chlor wird in zunehmendem Maße zurückgedrängt. Allerdings nimmt damit auch die Qualität der

Bleichung ab, da elementares Chlor eine hohe Bleichkraft besitzt.

Von den Chlorverbindungen bleicht Chlordioxid zwar besser als Hypochlorit, ist jedoch teurer als das häufiger verwendete Hypochlorit.

Im Stand der Technik werden auch Bleichverfahren angewandt, die völlig ohne Chlorverbindungen auskommen. Dabei werden Kombinationen von Sauerstoff/Peroxid bzw. Ozon eingesetzt. Der so gebleichte Zellstoff wird als TCF-(total chlorine free)-Zellstoff bezeichnet, da er weder mit elementarem Chlor noch mit Chlorverbindungen gebleicht wird. Demgegenüber wird in der Literatur ein Zellstoff, der zwar nicht mit elementarem Chlor, jedoch mit Chlorverbindungen gebleicht wird, als ECF-(elementar chlorine free)-Zellstoff bezeichnet.

Für die Zwecke dieser Beschreibung wird ein ECF-Zellstoff, der mit Hypochlorit gebleicht wurde, als ECF-Hypochlorit-Zellstoff bezeichnet.

Im Stand der Technik ist der sogenannte Weißgrad ein Maß für die Intensität der Bleichung. Es ist aus dem Viskoseverfahren bekannt, daß zwischem dem Weißgrad eines gebleichten Zellstoffes und dem Weißgrad der aus diesem Zellstoff hergestellten Celluloseprodukte eine Beziehung besteht derart, daß sich Zellstoffe mit einem höheren Weißgrad im allgemeinen zu Fasern mit einem ebenfalls höheren Weißgrad verarbeiten lassen.

Die Erfindung setzt sich zum Ziel, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit welchem cellulosische Formkörper hergestellt werden können, die bei gleichem Ausgangsweißgrad der eingesetzten Zellstoffe und sonstiger gleicher Verfahrensweise einen höheren Weißgrad aufweisen als cellulosische

Formkörpern, die aus einem ECF-Hypochlorit-Zellstoff hergestellt wurden.

Dieses Ziel wird mit einem Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper erreicht, das gekennzeichnet ist durch die Kombination der Maßnahmen, daß

- Zellstoff mit einem Bleichmittel gebleicht wird, mit der Maßgabe, daß das Bleichmittel nicht Chlor oder eine Chlorverbindung enthält,
- der mit dem Bleichmittel gebleichte Zellstoff in einem wäßrigen tertiären Aminoxid gelöst wird, wobei eine formbare Celluloselösung erhalten wird, und
- die formbare Celluloselösung zu Formkörpern verarbeitet wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich insbesondere Cellulosefasern mit hohem Weißgrad, sowie Cellulosefolien nach dem Trocken/Naßspinnverfahren herstellen.

Es ist für den Fachmann überraschend, daß TCF-Zellstoffe bei gleichem Weißgrad des Ausgangszellstoffes höhere Weißgrade der Fasern als ECF-Hypochlorit-Zellstoffe erzielen, und daß der positive Nebeneffekt auftritt, daß auf diese Weise die Fasern besonders umweltfreundlich hergestellt werden können.

Die Erfindung betrifft auch die Bleichung von Fasern, die nach dem Aminoxidverfahren hergestellt wurden, mit chlorfreien Bleichmitteln, wie Sauerstoff, Ozon und insbesondere Wasserstoffperoxid.

Eine bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die erfindungsgemäß hergestellten Fasern bzw. die Folien mit einem Bleichmittel gebleicht werden, mit der Maßgabe, daß das Bleichmittel nicht Chlor oder eine Chlorverbindung enthält.

Als tertiäres Aminoxid hat sich insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid bewährt.

Die Erfindung betrifft auch cellulosische Formkörper, insbesondere Cellulosefasern und -folien, mit hohem Weißgrad, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines mit einem Bleichmittel gebleichten Zellstoffs zur Herstellung cellulosischer Formkörper nach dem Aminoxidverfahren, mit der Maßgabe, daß das Bleichmittel nicht Chlor oder eine Chlorverbindung enthält.

Mit dem nachfolgenden Beispiel und Vergleichsbeispiel wird die Erfindung noch näher erläutert.

Beispiel

Zur Herstellung eines TCF-Zellstoffes wurde der Zellstoff (Type Buchensulfitzellstoff) zuerst mittels einer alkalischen, peroxidverstärkten Sauerstoffextraktion, dann mit Ozon und schließlich mit Peroxid gemäß bekannten Verfahren gebleicht. Die einzelnen Bleichverfahren sind beispielsweise in R.P. Singh; The Bleaching of Pulp, TAPPI Press, Atlanta, USA, sowie in der EP-A - 0 426 652 beschrieben.

Der Weißgrad des erhaltenen TCF-Zellstoffes, welcher nach ISO 3688 ermittelt wurde, war 90,6. Der Zellstoff wies eine Schnellkupferviskosität nach Zellcheming ZM IV/30/62 von 19,8 Pa.s sowie einen α -Gehalt von 90,9 auf.

Anschließend wurde dieser TCF-Zellstoff in bekannter Weise in einem Rührkessel zu einer Spinnmasse der Zusammensetzung 12% Cellulose, 77% NMMO und 11% Wasser verarbeitet. Die Viskosität

der Spinnmasse betrug 1630 Pa.s (Temp.: 90°C, Schergeschwindigkeit: 0,1 s⁻¹).

Die Spinnmasse wurde bei 120°C durch eine Spinndüse mit Spinnlöchern, deren Durchmesser 100 µm war, gemäß dem bekannten Naß/Trocken-Spinnverfahren (siehe z.B. EP-A - 0 584 318) zu Fasern versponnen. Der Weißgrad der erfindungsgemäß hergestellten Fasern war rund 50.

Der CIELAB-Weißgrad der Fasern wurde nach folgender Methode bestimmt: An den Fasern wurden die Farbkoordinaten nach R_x , R_y , R_z nach DIN 6174 und DIN 5033 mit der Lichtart D65 und bei 10° Beobachtungswinkel bestimmt. Aus diesen Farbkoordinaten berechnet sich nach DIN 55981 (=Farbtonabweichung nach Gärtner/Griesser) der CIE-Weißgrad und die Farbstichigkeit in der rot/grün-Achse wie folgt:

CIE-Weißgrad : $W = Y + 800^* (x_0 - x) + 1700(y_0 - y)$

Farbstich (=Tint): $T = 900^* (x_0 - x) - 650^* (y_0 - y)$

(Anm.: T negativ = Rot-Stich, T positiv = Grün-Stich)

Y... Normfarbwert für die Grünempfindlichkeit (= Ry...Remissionswert grün)

x_0 , y_0 ... Normfarbwertanteile des Unbuntpunkts (bei D65/10° gilt $x_0 = 0,3138$; $y_0 = 0,3310$)

x , y ... Normfarbwertanteile der Proben; zu berechnen nach:

$$x = X / (X + Y + Z)$$

$$y = Y / (X + Y + Z)$$

$$z = 1 - x - y$$

Die Normfarbwerte X , Y , Z , welche in diesen Formeln aufscheinen, berechnen sich wiederum aus den Remissionswerten (=Filterwerten) R_x , R_y , R_z bei der Lichtart D65 und 10° Beobachtungswinkel nach den Formeln:

$$X = 0,94811^* R_x$$

$$Y = R_y$$

$$Z = 1,07304^* R_z$$

Anschließend wurden diese Fasern mit Wasserstoffperoxid gebleicht (1,5 g H_2O_2 ; Stabilisator: 0,2 g/l $MgSO_4$; pH 10,5; Flottenverhältnis 1:20; 70°C; Bleichdauer: 3 Minuten). Der CIELAB-Weißgrad der gebleichten Fasern betrug 57.

Vergleichsbeispiel

Zur Herstellung eines ECF-Hypochlorit-Zellstoffes wurde der gleiche Ausgangszellstoff wie im obigen Beispiel zuerst mittels einer peroxidverstärkten, alkalischen Sauerstoffextraktion, dann mit Hypochlorit und schließlich mit Peroxid gebleicht.

Der Weißgrad des erhaltenen ECF-Hypochlorit-Zellstoffes war 91,6 und somit praktisch gleich wie der im Beispiel hergestellte TCF-Zellstoff.

Anschließend wurden analog dem obigen Beispiel eine Spinnmasse und Fasern hergestellt. Die hergestellten Fasern hatten einen CIELAB-Weißgrad von etwa 39. Damit wird deutlich, daß der erfindungsgemäß ohne irgendeine Chlorverbindung gebleichte TCF-Zellstoff zu Fasern mit einem höheren Weißgrad verarbeitet werden kann, als der u.a. mit Hypochlorit gebleichte ECF-Zellstoff.

Anschließend wurden die hergestellten Fasern wie im obigen Beispiel beschrieben gebleicht. Die gebleichten Fasern hatten einen CIELAB-Weißgrad von etwa 54.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern mit hohem Weißgrad, gekennzeichnet durch die Kombination der Maßnahmen, daß
 - Zellstoff mit einem Bleichmittel gebleicht wird, mit der Maßgabe, daß das Bleichmittel nicht Chlor oder eine Chlorverbindung enthält,
 - der mit dem Bleichmittel gebleichte Zellstoff in einem wäßrigen tertiären Aminoxid gelöst wird, wobei eine formbare Celluloselösung erhalten wird, und
 - die formbare Celluloselösung zu Fasern verarbeitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die formbare Celluloselösung nach dem Trocken/Naßspinnverfahren zur Fasern verarbeitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern mit einem Bleichmittel gebleicht werden, mit der Maßgabe, daß das Bleichmittel nicht Chlor oder eine Chlorverbindung enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als tertiäres Aminoxid N-Methylmorpholin-N-oxid eingesetzt wird.
5. Verwendung eines mit einem Bleichmittel gebleichten Zellstoffs zur Herstellung cellulosischer Formkörper nach dem Aminoxidverfahren, mit der Maßgabe, daß das

Bleichmittel nicht Chlor oder eine Chlorverbindung
enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC./AT 96/00257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D01F2/00 D06L3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D01F D06L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 29 13 589 A (AKZONA INC) 11 September 1980 see page 31, line 18 - line 20; claims ---	1-5
Y	EP 0 426 652 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 8 May 1991 cited in the application see the whole document ---	1-5
Y	EP 0 441 113 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 14 August 1991 see the whole document ---	1-5
Y	DE 10 83 221 B (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT) 15 June 1960 see the whole document ---	1-5
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 April 1997

Date of mailing of the international search report

14.05.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intr

Application No

PC

96/00257

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>WO 92 14871 A (COURTAULDS PLC) 3 September 1992</p> <p>see page 5, line 18 - line 20</p> <p>see page 11, line 8 - line 13; claim 7</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	3

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 96/00257

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2913589 A	11-09-80	US 4246221 A	20-01-81
		AT 387792 B	10-03-89
		AU 4593779 A	04-09-80
		BE 875323 A	04-10-79
		CA 1141913 A	01-03-83
		FR 2450293 A	26-09-80
		GB 2043525 A,B	08-10-80
		JP 1308043 C	13-03-86
		JP 55118928 A	12-09-80
		JP 60028848 B	06-07-85
		NL 7902782 A	04-09-80
		SE 444191 B	24-03-86
		SE 7902733 A	03-09-80
		US 4416698 A	22-11-83
EP 0426652 A	08-05-91	AU 636173 B	22-04-93
		AU 6455290 A	02-05-91
		BG 51052 A	15-01-93
		CA 2028788 A	01-05-91
		DE 59005677 D	16-06-94
		ES 2023623 T	01-08-94
		HR 930459 A	30-04-96
		JP 3152286 A	28-06-91
		LT 754 A,B	31-01-95
		LV 10513 B	20-10-95
		NO 176975 B	20-03-95
		PL 164587 B	31-08-94
		RU 2044809 C	27-09-95
		TR 24891 A	01-07-92
		US 5346588 A	13-09-94
EP 0441113 A	14-08-91	AT 395028 B	25-08-92
		AT 112338 T	15-10-94
		CA 2035698 A	08-08-91
		CZ 280077 B	18-10-95
		DE 59007341 D	03-11-94
		ES 2061008 T	01-12-94
		FI 98077 B	31-12-96
		HR 930456 A	31-12-95
		JP 4300380 A	23-10-92

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Informative patent family members

Inter. Application No

PCT/96/00257

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0441113 A		LT 753 A,B	31-01-95
		LV 10514 B	20-10-95
		NO 178079 B	09-10-95
		PL 169421 B	31-07-96
		SK 278326 B	06-11-96
		RU 2040616 C	25-07-95
		US 5145557 A	08-09-92

DE 1083221 B		CH 368463 B	
		CH 7325059 A	
		FR 1225313 A	30-06-60
		GB 890300 A	
		NL 97796 C	
		US 3003910 A	10-10-61

WO 9214871 A	03-09-92	AU 1241092 A	15-09-92
		BR 9205616 A	02-08-94
		CZ 9301582 A	16-02-94
		EP 0571460 A	01-12-93
		JP 6505060 T	09-06-94
		SK 85093 A	12-01-94
		US 5403530 A	04-04-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC./AT 96/00257

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 D01F2/00 D06L3/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 D01F D06L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 29 13 589 A (AKZONA INC) 11.September 1980 siehe Seite 31, Zeile 18 - Zeile 20; Ansprüche ---	1-5
Y	EP 0 426 652 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 8.Mai 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-5
Y	EP 0 441 113 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 14.August 1991 siehe das ganze Dokument ---	1-5
Y	DE 10 83 221 B (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHIEDENANSTALT) 15.Juni 1960 siehe das ganze Dokument ---	1-5
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17.April 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14.05.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intr. des Aktenzeichens
PC 96/00257

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>WO 92 14871 A (COURTAULDS PLC) 3.September 1992 siehe Seite 5, Zeile 18 - Zeile 20 siehe Seite 11, Zeile 8 - Zeile 13; Anspruch 7</p> <p>-----</p>	3

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 96/00257

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2913589 A	11-09-80	US 4246221 A	20-01-81
		AT 387792 B	10-03-89
		AU 4593779 A	04-09-80
		BE 875323 A	04-10-79
		CA 1141913 A	01-03-83
		FR 2450293 A	26-09-80
		GB 2043525 A,B	08-10-80
		JP 1308043 C	13-03-86
		JP 55118928 A	12-09-80
		JP 60028848 B	06-07-85
		NL 7902782 A	04-09-80
		SE 444191 B	24-03-86
		SE 7902733 A	03-09-80
		US 4416698 A	22-11-83
EP 0426652 A	08-05-91	AU 636173 B	22-04-93
		AU 6455290 A	02-05-91
		BG 51052 A	15-01-93
		CA 2028788 A	01-05-91
		DE 59005677 D	16-06-94
		ES 2023623 T	01-08-94
		HR 930459 A	30-04-96
		JP 3152286 A	28-06-91
		LT 754 A,B	31-01-95
		LV 10513 B	20-10-95
		NO 176975 B	20-03-95
		PL 164587 B	31-08-94
		RU 2044809 C	27-09-95
		TR 24891 A	01-07-92
		US 5346588 A	13-09-94
EP 0441113 A	14-08-91	AT 395028 B	25-08-92
		AT 112338 T	15-10-94
		CA 2035698 A	08-08-91
		CZ 280077 B	18-10-95
		DE 59007341 D	03-11-94
		ES 2061008 T	01-12-94
		FI 98077 B	31-12-96
		HR 930456 A	31-12-95
		JP 4300380 A	23-10-92

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Inter. Aktenzeichen

PCT 96/00257

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0441113 A		LT 753 A,B	31-01-95
		LV 10514 B	20-10-95
		NO 178079 B	09-10-95
		PL 169421 B	31-07-96
		SK 278326 B	06-11-96
		RU 2040616 C	25-07-95
		US 5145557 A	08-09-92
DE 1083221 B		CH 368463 B	
		CH 7325059 A	
		FR 1225313 A	30-06-60
		GB 890300 A	
		NL 97796 C	
		US 3003910 A	10-10-61
WO 9214871 A	03-09-92	AU 1241092 A	15-09-92
		BR 9205616 A	02-08-94
		CZ 9301582 A	16-02-94
		EP 0571460 A	01-12-93
		JP 6505060 T	09-06-94
		SK 85093 A	12-01-94
		US 5403530 A	04-04-95